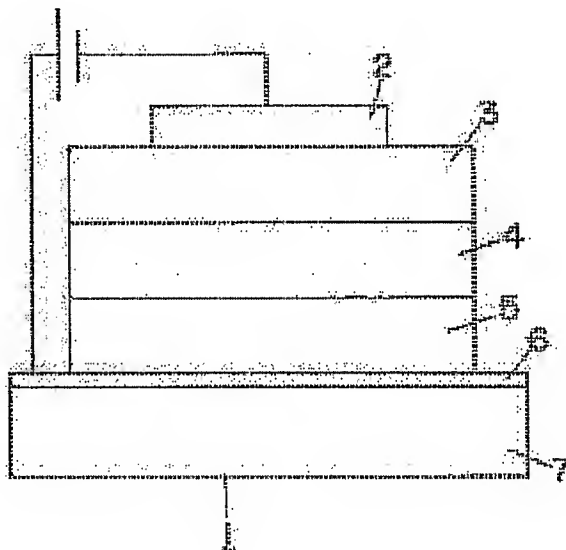


ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Patent number: JP2000215984 (A)
Publication date: 2000-08-04
Inventor(s): KISHIGAMI YASUHISA +
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD +
Classification:
- international: *H01L33/14; H01L33/28; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22;* (IPC1-7): H01L33/00; H05B33/14; H05B33/22
- european: H01L51/50G
Application number: JP19990017730 19990126
Priority number(s): JP19990017730 19990126

Abstract of JP 2000215984 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element capable of continuously and stably emitting light for hours with a high luminance. **SOLUTION:** This organic electroluminescent element 1 comprises an anode 6, a positive hole transport layer 5, a luminescent layer 4, an electron transport layer 3 and a cathode 2. The electron transport layer 3 contains an n-type inorganic compound semiconductor. Because an electron injection efficiency from the cathode 2 to the luminescent layer 4 can be improved, the organic electroluminescent element 1 has a high luminance and allows improvement of a long-time driving characteristic in time of light emission with a high luminance.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

Family list

1 application(s) for: JP2000215984 (A)

1 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Inventor: KISHIGAMI YASUHIKA

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

EC: H01L51/50G

IPC: H01L33/14; H01L33/28; H01L51/50; (+6)

Publication JP2000215984 (A) - 2000-08-04
info:

Priority Date: 1999-01-26

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-215984

(P2000-215984A)

(43) 公開日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	A 3 K 0 0 7
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	D 5 F 0 4 1
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-17730

(22) 出願日 平成11年1月26日 (1999.1.26)

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72) 発明者 岸上 泰久

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74) 代理人 100087767

弁理士 西川 恵清 (外1名)

Fターム (参考) 3K007 AB02 AB06 AB11 AB18 DA01

DB03 DC00 EA02 EB00 EB05

FA01

5F041 AA09 AA12 CA41 CA45 CB03

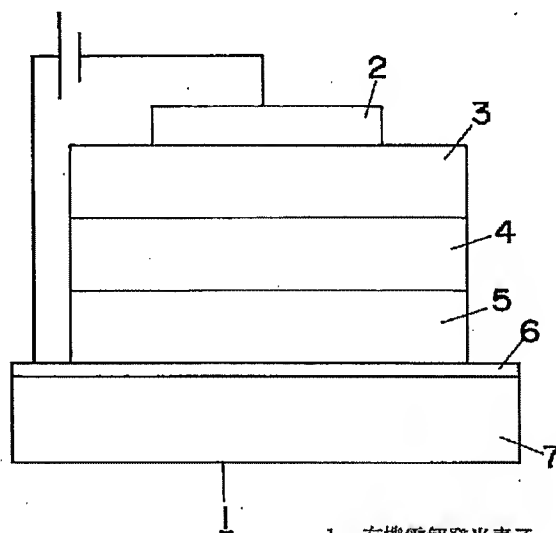
FF01

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高い発光輝度で、長時間安定して連続発光可能な有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極6、正孔輸送層5、発光層4、電子輸送層3、及び陰極2から構成される。電子輸送層3として、n型の無機化合物半導体を含むものを用いる。陰極2から発光層4への電子注入効率を向上させることができ、有機電界発光素子1の高輝度化を達成すると共に、高輝度発光時の長時間駆動性を向上することができる。



- 1 有機電界発光素子
- 2 陰極
- 3 電子輸送層
- 4 発光層
- 5 正孔輸送層
- 6 陽極

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、及び陰極から構成され、電子輸送層として、n型の無機化合物半導体を含むものを用いて成ることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 n型の無機化合物半導体として、硫化カドミウム、硫化亜鉛、又は酸化亜鉛のうちの少なくとも一つのものを用いて成ることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 電子輸送層を、n型の無機化合物半導体のみで構成して成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 電子輸送層を、n型の無機化合物半導体及び他の電子輸送材料からなる積層構造又は混合層として構成して成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 電子輸送層中のn型無機化合物半導体の含有量を、膜厚換算で0.5～500nmとして成ることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 電子輸送層を、n型の無機化合物半導体を高分子化合物中に分散させた分散層として形成して成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 電子輸送層中のn型の無機化合物半導体の含有量を、15～70重量%として成ることを特徴とする請求項6に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、種々の表示装置や、表示装置の光源、バックライト、あるいは光通信機器に使用される発光素子等に用いられる有機電界発光素子に関するものある。

【0002】

【従来の技術】電界発光素子とは、エレクトロルミネセンス素子又はEL素子とも呼ばれる固定蛍光体物質の電界発光を利用した発光デバイスであり、現在無機系材料を発光体として用いた無機電界発光素子が実用化され、液晶ディスプレイのバックライトや、フラットパネルディスプレイ等への応用展開が一部で図られている。しかし無機電界発光素子は発光させるための電圧が100V以上と高く、しかも青色発光が難しいため、RGB三原色によるフルカラー化が困難であった。

【0003】一方、有機材料を発光体として用いた有機電界発光素子に関する研究も古くから注目され、様々な検討が行われてきたが、発光効率が非常に悪いことから本格的な実用研究には至らなかった。

【0004】しかし、1987年に、コダック社のC. W. Tangらにより、有機材料を正孔輸送層と発光層の2層に分けた機能分離型の積層構造を有する有機電界

発光が提案され、10V以下の低電圧にもかかわらず1000cd/m²以上の高い発光輝度が得られることが明らかになった。そしてこれ以降、有機電界発光素子が注目されはじめ、活発な研究が行われるようになった。

【0005】このような研究開発がなされた結果、有機電界発光素子は、10V程度の低電圧で、100～10000cd/m²程度の高輝度の面発光が可能となり、また蛍光物質の種類を選択することにより、青色から赤色までの発光が可能となった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のようにして開発された従来の有機電界発光素子には、高輝度発光時の発光寿命が短く、保存耐久性、信頼性が低いという問題があった。その理由としては、有機電界発光素子の開発において、正孔輸送層に適用できる正孔輸送材料としては陽極から発光層への正孔注入効率が優れたものが開発されたが、陰極から発光層への電子注入効率を向上させるために電子輸送層を配置しようとしても、有機化合物には電子輸送性に優れた材料が少なく、陰極から発光層への電子注入効率が低かったものであり、このことが高輝度化及び低電圧駆動化の妨げとなり、寿命特性の悪化にもつながったことが挙げられる。

【0007】本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、高い発光輝度で、長時間安定して連続発光可能な有機電界発光素子を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係る有機電界発光素子1は、陽極6、正孔輸送層5、発光層4、電子輸送層3、及び陰極2から構成され、電子輸送層3として、n型の無機化合物半導体を含むものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0009】また本発明の請求項2に係る有機電界発光素子1は、請求項1の構成に加えて、n型の無機化合物半導体として、硫化カドミウム、硫化亜鉛、又は酸化亜鉛のうちの少なくとも一つのものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0010】また本発明の請求項3に係る有機電界発光素子1は、請求項1又は2の構成に加えて、電子輸送層3を、n型の無機化合物半導体のみで構成して成ることを特徴とするものである。

【0011】また本発明の請求項4に係る有機電界発光素子1は、請求項1又は2の構成に加えて、電子輸送層3を、n型の無機化合物半導体及び他の電子輸送材料からなる積層構造又は混合層として構成して成ることを特徴とするものである。

【0012】また本発明の請求項5に係る有機電界発光素子1は、請求項1乃至4のいずれかの構成に加えて、電子輸送層3中のn型無機化合物半導体の含有量を、膜厚換算で0.5～500nmとして成ることを特徴とす

るものである。

【0013】また本発明の請求項6に係る有機電界発光素子1は、請求項1又は2の構成に加えて、電子輸送層3を、n型の無機化合物半導体を高分子化合物中に分散させた分散層として形成して成ることを特徴とするものである。

【0014】また本発明の請求項7に係る有機電界発光素子1は、請求項6の構成に加えて、電子輸送層3中のn型の無機化合物半導体の含有量を、15～70重量%として成ることを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0016】本発明に係る有機電界発光素子1は、図1に示すように、陽極6、正孔輸送層5、発光層4、電子輸送層3、陰極2が順に積層したものとして構成されるものであり、陽極6に正電圧を、陰極2に負電圧を印加すると、電子輸送層3を介して発光層4に注入された電子と、正孔輸送層5を介して発光層4に注入された正孔とが、発光層4内にて再結合して発光が起こるものである。

【0017】素子中に正孔を注入するための電極である陽極6としては、仕事関数が高い金属、合金、電気伝導性化合物、あるいはこれらの混合物からなる電極材料を用いることが好ましい。ここでこれらの電極材料としては、仕事関数が4 eV以上のものを用いることが好ましい。このような電極材料としては、具体的には例えば、金等の金属、CuI、インジウムチンオキサイド(ITO)、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。この陽極6は、例えばこれらの電極材料を、ガラス基板7上に真空蒸着法やスパッタリング法等の方法により、薄膜に形成することにより作製することができる。

【0018】また、発光層4における発光を、陽極6を透過させて外部に照射する場合には、陽極6の光透過率を10%以上とすることが好ましい。また陽極6のシート抵抗は、数百Ω/□以下とすることが好ましく、特に好ましくは100Ω/□以下とするものである。このシート抵抗は、低ければ低い程好ましいものであるが、現状における実際上的下限は10Ω/□である。

【0019】ここで陽極6の膜厚は、陽極6の光透過率、シート抵抗等の特性を上記のように制御するために、材料により異なるものであるが、通常は500μm以下、好ましくは10～200μmの範囲とするものである。

【0020】一方、素子中に電子を注入するための電極である陰極2は、仕事関数の小さい金属、合金、電気伝導性化合物、あるいはこれらの混合物からなる電極材料を用いることが好ましい。ここでこれらの電極材料としては、仕事関数が5 eV以下のものを用いることが好ま

しい。このような電極材料としては、具体的には例えば、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、マグネシウム-銀混合物、マグネシウム-インジウム混合物、アルミニウム-リチウム合金、Al/Al₂O₃混合物、Al/LiF混合物等が挙げられる。この陰極2は、例えばこれらの電極材料を、真空蒸着法やスパッタリング法等の方法により、薄膜に形成することにより作製することができる。

10 【0021】また、発光層4における発光を、陰極2を透過させて外部に照射する場合には、陰極2の光透過率を10%以上とすることが好ましい。

【0022】ここで陰極2の膜厚は、陰極2の光透過率等の特性を上記のように制御するために、材料により異なるものであるが、通常は500μm以下、好ましくは10～200μmの範囲とするものである。

【0023】発光層4に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、ピレン、テトラセン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、ピラン、キナクリドン、ルプレ

20 ン、及び蛍光色素等があるが、これらに限定されるものではない。発光層4は、これらの化合物のうちから選択される発光材料のみから構成することができる。またこれらの化合物のうちから選択される発光材料を90～99.5重量部、ドーピング材料0.5～10重量部含むようにすることも好ましい。この発光層4の厚みは0.5～500nm、更に好ましくは0.5～200nmとするものである。

【0024】正孔輸送層5を構成する正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を有し、陽極6からの正孔注入効果を有すると共に、発光層4または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、また発光層4で生成した電子の正孔輸送層5への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、ピラゾリン、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリアルカン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等とそれらの誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】特に正孔輸送層5を、ガラス転移温度が高く、結晶化が起こりにくい有機化合物から構成すると、寿命が長く、かつ耐熱性に優れた有機電界発光素子1が

50

得られる。

【0026】また陽極6と正孔輸送層5との間の正孔注入障壁を低減させる目的で、正孔輸送材料として、フタロシアニン誘導体や、4, 4', 4"-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)等の芳香族三級アミン等を用いると、駆動電圧の低減効果が大きくなる。

【0027】また正孔輸送材料に電子受容物質を添加すると、正孔輸送層5内のキャリア密度が上がって正孔輸送性を向上し、発光輝度を向上することができる。

【0028】また本発明において、電子輸送層3として、n型の無機化合物半導体を含むものを用いるものである。このようにすると、陰極2から発光層4への電子注入効率を向上させることができ、有機電界発光素子1の高輝度化を達成すると共に、高輝度発光時の長時間駆動性を向上することができるものである。n型の無機化合物半導体としては、特に限定されるものではないが、硫化カドミウム、硫化亜鉛、又は酸化亜鉛、あるいはこれらのうちの二種以上の混合物を用いることが好ましい。これらの化合物は、電子親和力が高く、電子輸送能が高いものであり、また真空蒸着法、スパッタリング法等により、簡易に成膜することができるものである。

【0029】電子輸送層3は、上記のようなn型の無機化合物半導体のみで形成することができるものであり、このときは膜厚は、0.5~500nmに形成することが好ましく、膜厚が0.5nmに満たないと、陰極2から発光層4への電子注入効率の向上の効果が少なく、500nmを超えると、印加電圧の増大や、発光効率低下等の問題が発生するおそれがある。

【0030】また電子輸送層3は、n型の無機化合物半導体と、他の電子輸送材料とによって構成することもできる。

【0031】他の電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を有し、陰極2からの電子注入効果を有すると共に、発光層4又は発光材料に対して優れた電子輸送効果を有し、また発光層4で生成した正孔の電子輸送層3への移動を防止し、かつ薄膜形成能力に優れた化合物が挙げられる。具体的には例えば、フルオレン、アントラキノジメタン、ジフェノキノ、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、アントラキノジメタン等やそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】また本発明の有機電界発光素子1において、更に効果的な他の電子輸送材料としては、金属錯体化合物、もしくは含窒素五員誘導体が挙げられる。具体的には、金属錯体化合物としては、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、

ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム等を挙げることができるが、これらのものに限定されるものではない。また含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、又はトリアゾール誘導体が好ましく、具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】また上記の他の電子輸送材料に電子供与性物質を添加することも好ましく、このようにすると、電子輸送層3内の電子密度を向上して電子輸送性を向上し、電子の流れが円滑となって発光輝度を向上することができる。

【0034】上記に示すようなn型の無機化合物半導体と他の電子輸送性材料により、電子輸送層3を構成するにあたっては、電子輸送層3を、n型の無機化合物半導体からなる層と、他の電子輸送材料からなる層との、積層構造に形成することができ、またn型の無機化合物半導体と、他の電子輸送材料を混合してなる混合層として形成することもできる。

【0035】電子輸送層3を積層構造に形成する場合は、n型の無機化合物半導体からなる層と、他の電子輸送材料からなる層を、好ましくは電子親和力のより大きい方が陰極2側となるように配置するものであり、このようにすると、陰極2から電子輸送層3への電子注入効率を向上して電子輸送性を向上することができる。このとき、n型の無機化合物半導体からなる層の膜厚を0.5~500nm、電子輸送層3全体の膜厚を0.5~800nmに形成することが好ましいものである。n型の無機化合物半導体からなる層の膜厚が0.5nmに満たないと、陰極2から発光層4への電子注入効率の向上の効果が少なく、500nmを超えると、印加電圧の増大や、発光効率低下等の問題が発生するおそれがある。

【0036】また電子輸送層3を混合層として形成する場合は、混合層に含まれるn型の無機化合物半導体の配合量は、膜厚換算で0.5~500nmとすることが好ましい。また混合層の全体の厚みは0.5~800nm

10

20

30

40

50

とすることが好ましいものである。ここで膜厚換算とは、混合層に含まれるn型の無機化合物半導体にて積層構造の電子輸送層3におけるn型の無機化合物半導体からなる層を形成すると仮定した場合の、このn型の無機化合物半導体からなる層の厚みに換算した量である。n型の無機化合物半導体からなる層の膜厚換算での配合量が0.5nmに満たないと、陰極2から発光層4への電子注入効率の向上の効果が少なく、500nmを超えると、印加電圧の増大や、発光効率低下等の問題が発生するおそれがある。

【0037】また電子輸送層3は、上記のn型の無機化合物半導体を高分子化合物中に分散させた分散層として形成することもできる。このとき使用できる高分子化合物としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性高分子化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性高分子等を挙げることができる。

【0038】電子輸送層3を分散層として形成するにあたっては、高分子化合物にn型の無機化合物半導体を分散させた後、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適当な溶媒を加えて分散液を調製し、例えばスピンコーティング法、ディッピング法等の湿式成膜法等により、形成することができる。

【0039】上記の分散層として形成される電子輸送層3中のn型の無機化合物半導体の配合量は、15~70重量%とすることが好ましく、15重量%に満たないと陰極2から発光層4への電子輸送性能が十分に得られず、70重量%を超えると、成膜する際の分散液の粘度が高くなりすぎて、均一な薄膜を得ることが困難となる。また分散層として形成される電子輸送層3の膜厚は5~1000nmとすることが好ましく、更に好ましくは5~500nmとするものである。

【0040】上記のような材料にて本発明の有機電界発光素子1を作製するにあたっては、例えば、ガラス基板7上に陽極6をスパッタリング法や真空蒸着法等により形成した後、更に正孔輸送層5、発光層4を順次真空蒸着法やスパッタリング法等により形成する。そして、電子輸送層3をn型の無機化合物の単層として形成する場合は、発光層4の形成に続いてn型の無機化合物半導体にて真空蒸着法又はスパッタリング法等の方法により電子輸送層3を形成するものである。また電子輸送層3を積層構造として形成する場合は、発光層4の形成に続いてn型の無機化合物半導体の層と、他の電子輸送材料の層の内のどちらか一方を真空蒸着法やスパッタリング法等により形成した後、他方を真空蒸着法やスパッタリング法等により形成する。また電子輸送層3を混合層とし

て形成する場合は、発光層4の形成に続いてn型の無機化合物半導体と他の電子輸送材料とを同時に真空蒸着法やスパッタリング法等により電子輸送層3を形成する。そして電子輸送層3の形成後、陰極2を、真空蒸着法やスパッタリング法等の方法により形成することができるものである。このように電子輸送層3を、n型の無機化合物半導体の単層、あるいは積層物又は混合物として形成する場合は、有機電界発光素子1を構成する複数の層を、真空蒸着法やスパッタリング法等の方法により同一の真空容器内等で連続的に形成することができ、生産効率が良いものである。

【0041】また電子輸送層3を分散層として形成する場合は、発光層4の形成に続いてスピンコーティング法、ディッピング法等の湿式成膜法等により電子輸送層3を形成する。そして電子輸送層3の形成後、陰極2を、真空蒸着法やスパッタリング法等の方法により形成することができるものである。このように電子輸送層3を分散層として形成することにより、n型の無機化合物半導体を含む電子輸送層3を、湿式成膜法等の塗布工程により形成することができるものである。またこのときは、正孔輸送層5、発光層4及び電子輸送層3を全てスピンコーティング法、ディッピング法等の湿式成膜法等により形成することもできる。

【0042】またこのようにして陽極6、正孔輸送層5、発光層4、電子輸送層3、陰極2の形成を行った後、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性を向上するために、素子表面に、シリコン系接着剤にシリカゲル粉末等のフィラーを配合する等して調製される樹脂組成物を塗布硬化させて保護層を設けた後、必要に応じて素子外面にガラス基板をエポキシ樹脂等を用いて張り合わせたり、あるいは、素子外面にガラス基板を配置した状態でガラス基板と素子の間にシリコンオイル等を封入して、素子を保護することも可能である。

【0043】以上のようにして構成される有機電解発光素子1は、高発光輝度化を達成でき、低い駆動電圧で実用的に使用可能な輝度を得られるものであり、また長期駆動時の劣化も大幅に低減することができるものである。本発明に係る有機電解発光素子1は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類の光源、表示板、標識等への応用が考えられ、工業的価値が非常に大きいものである。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳述するが、本発明は下記の実施例に限られるものではない。

【0045】正孔輸送材料としては、N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1-1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(以下、TPDと略称する。)[東京化成(株)製]を、発光材料としては、(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(以下、Alq3と略称

する。) [(株) 同仁化学研究所製] を用いた。また電子輸送材料としては、表1に示す構成にて、n型の無機化合物半導体として硫化カドミウム [(株) 高純度化学研究所製]、硫化亜鉛 [(株) 高純度化学研究所製]、酸化亜鉛 [(株) 高純度化学研究所製] を、他の電子輸送材料としては、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール (以下、TAZと略称する。)

[(株) 同仁化学研究所製] を、高分子化合物としては、ポリカーボネート [帝人化成製、商品名 パンライトK-1300] を用いた。

【0046】(実施例1) 厚み1mmのガラス基板7にITOを真空蒸着してシート抵抗 $50\Omega/\square$ の陽極6を形成したITOガラス電極 [松波ガラス製] を用い、これを中性洗剤、純水、アセトン、エタノールで20分間超音波洗浄した後乾燥させた。このITOガラス電極を、市販の真空蒸着装置 [TOKUDA製] の基板ホルダーに固定した。一方、モリブデン製の抵抗加熱ポートを3つ用意し、それぞれにTPD、Alq3、n型の無機化合物半導体である硫化カドミウムを100mgずつ入れ、真空チャンバー内を 1×10^{-5} Torrまで減圧した。そしてまずTPDを入れた抵抗加熱ボードを加熱していき、水晶振動子膜厚計でモニターしながら、 0.2 nm/s の蒸着速度で、50nmの膜厚に成膜した。続いてAlq3入りの抵抗加熱ポートを加熱し、同一条件で50nmの膜厚に成膜した。更に、硫化カドミウム入りの抵抗加熱ポートを加熱し、同一条件で5nmの膜厚に成膜した。これを真空チャンバーから取り出し、ステンレス製のマスクを設けた後、再び基板ホルダーに取り付けた。一方、タングステンフィラメントに、Li含有量が1重量%のAl-Li合金を1g入れ、真空チャンバー内を 1×10^{-5} Torrまで減圧した。そしてタングステンフィラメントを加熱していき、 1 nm/s の蒸着速度で150nmの膜厚まで成膜して、陰極2を形成し、有機電界発光素子1を作製した。

【0047】(実施例2) n型の無機化合物半導体として、硫化カドミウムの代わりに硫化亜鉛を用いた以外は、実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

【0048】(実施例3) n型の無機化合物半導体として、硫化カドミウムの代わりに酸化亜鉛を用いた以外は、実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

【0049】(実施例4) 電子輸送層3の膜厚を80nmに形成したこと以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

【0050】(実施例5) n型の無機化合物半導体として硫化カドミウムを、他の電子輸送材料としてTAZを用い、これらをそれぞれモリブデン製の抵抗加熱ボードに入れ、正孔輸送材料、発光材料と共に、真空チャンバ

ーに入れた。そして電子輸送層3の形成にあたっては、まずTAZを入れた抵抗加熱ボードを加熱して、真空蒸着法によりTAZからなる層を 0.2 nm/s の蒸着速度で5nmの膜厚に形成した後、硫化カドミウムを入れた抵抗加熱ボードを加熱して真空蒸着により硫化カドミウムからなる層を 0.2 nm/s の蒸着速度で5nmの膜厚に形成することにより、積層構造の電子輸送層3を形成した。それ以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

【0051】(実施例6) n型の無機化合物半導体として硫化カドミウムを、他の電子輸送材料としてTAZを用い、これらをそれぞれモリブデン製の抵抗加熱ボードに入れ、正孔輸送材料、発光材料と共に、真空チャンバーに入れた。そして電子輸送層3の形成にあたっては、硫化カドミウム入りの抵抗加熱ボードとTAZ入りの抵抗加熱ボードとを同時に加熱して、共に 0.2 nm/s の蒸着速度で同時に真空蒸着し、硫化カドミウムを膜厚換算で5nm含む、総膜厚が10nmの、混合層の電子輸送層3を形成した。それ以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

【0052】(実施例7) 陽極6に発光層4の形成まで行ったものを真空チャンバーから取り出し、スピノータ上に固定した。一方、n型の無機化合物半導体である硫化カドミウムを、高分子化合物であるポリカーボネート [帝人化成製、商品名 パンライトK-1300] 中に、20重量%の割合で分散させ、更にこのものを1,2-ジクロロメタン中に分散させたものを、発光層4の表面に、1500rpmの条件でスピノートを行い、膜厚70nmの電子輸送層3を形成した。それ以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

【0053】(実施例8) 陽極6に発光層4の形成まで行ったものを真空チャンバーから取り出し、スピノータ上に固定した。一方、n型の無機化合物半導体である硫化カドミウムを、高分子化合物であるポリカーボネート [帝人化成製、商品名 パンライトK-1300] 中に、50重量%の割合で分散させ、更にこのものを1,2-ジクロロメタン中に分散させたものを、発光層4の表面に、1500rpmの条件でスピノートを行い、膜厚80nmの電子輸送層3を形成した。それ以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

(比較例1) 電子輸送層3を形成せず、発光層4を電子輸送層3と兼用させた以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

【0054】(評価試験) 上記のようにして作製した各実施例及び比較例の有機電界発光素子1を乾燥窒素雰囲気下で、陽極6であるITOガラス電極に正の電圧を、陰極2であるAl-Li合金からなる電極に負の電圧を印加し、印加電圧8Vにおける、ガラス基板7を介して

外部に照射された発光の発光輝度を測定した。

【0055】また乾燥窒素雰囲気下で有機電界発光素子1に印加する電圧を連続的にあげていった場合の最大輝度を測定した。

【0056】また、乾燥窒素雰囲気下で有機電界発光素子1に電流密度 10 mA/cm^2 の条件で定電流を流して初期発光輝度 100 cd/m^2 で直流連続駆動させ、発光輝度が初期発光輝度の50%まで半減するまでの時*

* 間(輝度半減時間)を測定して、連続駆動性を評価した。

【0057】ここで輝度の測定は輝度計〔TOPCON製、品番BM-7〕を用いて行った。

【0058】以上の結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

		実施例								比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	1
正孔輸送層	正孔輸送材料	TPD	←	←	←	←	←	←	←	←
	膜厚(nm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
発光層	発光材料	Alq3	←	←	←	←	←	←	←	←
	膜厚(nm)	60	←	←	←	←	←	←	←	←
電子輸送層	n型無機化合物半導体	CdS	ZnS	ZnO	CdS	←	←	←	←	←
	膜厚(nm)	5	5	5	80	5	5	—	—	—
	分散濃度	—	—	—	—	—	—	20	50	—
	他の電子輸送材料	—	—	—	—	TAZ	←	—	—	—
	膜厚(nm)	—	—	—	—	5	5	—	—	—
	高分子化合物	—	—	—	—	—	—	ポリカーボネート	←	—
	構成	単層	←	←	←	積層	混合層	分散層	分散層	—
	総膜厚(nm)	5	5	5	80	10	10	70	80	—
輝度 (cd/m^2)	(at 8V)	8000	6500	8200	11000	10000	11000	6500	7500	4000
	最大輝度	20000	18000	17000	21000	23000	23000	16000	18000	10000
輝度半減時間(h:at 10 mA/cm^2)		200	350	330	250	400	400	100	90	30

【0060】表1から明らかなように、実施例1～8では、n型無機化合物半導体を含む電子輸送層3を形成していない比較例1よりも、8Vにおける発光輝度が高く、また最大輝度も高いものであり、更に連続駆動性も高いものであることが確認できた。

【0061】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1に係る有機電界発光素子は、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、及び陰極から構成され、電子輸送層として、n型の無機化合物半導体を含むものを用いるものであり、陰極から発光層への電子注入効率を向上させることができ、有機電界発光素子の高輝度化を達成すると共に、高輝度発光時の長時間駆動性を向上することができるものである。

【0062】また本発明の請求項2に係る有機電界発光素子は、請求項1の構成に加えて、n型の無機化合物半導体として、硫化カドミウム、硫化亜鉛、又は酸化亜鉛のうちの少なくとも一つのものを用いるものであり、これらの化合物は、電子親和力が高く、電子輸送能が高いため、陰極から発光層への電子注入効率を向上させることができるものであり、また真空蒸着法、スパッタリング法等により、簡易に成膜することができるものである。

【0063】また本発明の請求項3に係る有機電界発光素子は、請求項1又は2の構成に加えて、電子輸送層を、n型の無機化合物半導体のみで構成するものであ

り、n型の無機化合物半導体のみで構成される電子輸送層にて陰極から発光層への電子注入効率を向上させることができ、有機電界発光素子の高輝度化を達成すると共に、高輝度発光時の長時間駆動性を向上することができるものである。

30 【0064】また本発明の請求項4に係る有機電界発光素子は、請求項1又は2の構成に加えて、電子輸送層を、n型の無機化合物半導体及び他の電子輸送材料からなる積層構造又は混合層として構成するものであり、n型の無機化合物半導体と他の電子輸送層とからなる電子輸送層にて陰極から発光層への電子注入効率を向上させることができ、有機電界発光素子の高輝度化を達成すると共に、高輝度発光時の長時間駆動性を向上することができるものである。

40 【0065】また本発明の請求項5に係る有機電界発光素子は、請求項1乃至4のいずれかの構成に加えて、電子輸送層中のn型無機化合物半導体の含有量を、膜厚換算で0.5～500nmとするものであり、陰極から発光層への電子注入効率の向上の効果と、印加電圧の増大や発光効率低下を抑制する効果をバランス良く得ることができるものである。

50 【0066】また本発明の請求項6に係る有機電界発光素子は、請求項1又は2の構成に加えて、電子輸送層を、n型の無機化合物半導体を高分子化合物中に分散させた分散層として形成するものであり、電子輸送層を湿式成膜法にて形成することができるものである。

【0067】また本発明の請求項7に係る有機電界発光素子は、請求項6の構成に加えて、電子輸送層中のn型の無機化合物半導体の含有量を、15～70重量%とするものであり、陰極から発光層への電子輸送性能が充分に得られると共に、成膜する際の分散液の粘度が高くなりすぎることを抑制して、湿式成膜法にて均一な薄膜に形成することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の一例の概略を示す正面図*

*である。

【符号の説明】

- 1 有機電解発光素子
- 2 陰極
- 3 電子輸送層
- 4 発光層
- 5 正孔輸送層
- 6 陽極

【図1】

